

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-128409

(43)Date of publication of application : 08.05.2003

(51)Int.Cl.

C01B 31/02  
H01M 4/90  
H01M 4/96  
H01M 8/02  
H01M 8/10

(21)Application number : 2001-322932

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 22.10.2001

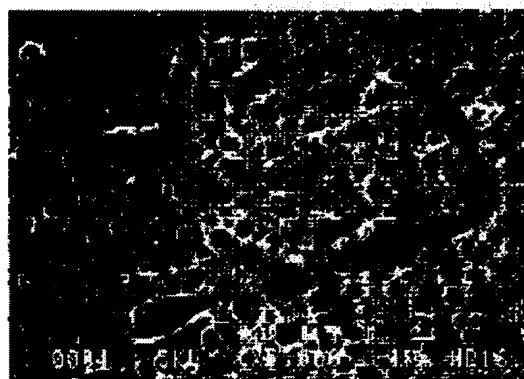
(72)Inventor : OYA NOBUO  
FUJII YUICHI  
TAKAGI JUN

(54) POROUS CARBON FILM, CATALYST CARRIER, ELECTRODE FOR FUEL BATTERY, MATERIAL FOR CONNECTING ELECTRODE AND FUEL BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide porous carbon having hydrophilicity a catalyst carrier in which desired quantity of fine particles of a precious metal are carried on the porous carbon, an electrode for a fuel battery using the material, a material for connecting the electrode and the fuel battery.

SOLUTION: The hydrophilic porous carbon film structure characterized by imparting a functional group on the surface of the porous carbon film structure having fine communicating pores and the catalyst carrier, the electrode for the fuel battery, the material for connecting the electrode and the fuel battery, using it.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-128409

(P2003-128409A)

(43)公開日 平成15年5月8日(2003.5.8)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z 4 G 0 4 6
H 0 1 M 4/90		H 0 1 M 4/90	M 5 H 0 1 8
4/96		4/96	M 5 H 0 2 6
8/02		8/02	E
8/10		8/10	
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 9 頁)			

(21)出願番号 特願2001-322932(P2001-322932)

(22)出願日 平成13年10月22日(2001.10.22)

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72)発明者 大矢 修生

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
産株式会社高分子研究所内

(72)発明者 藤井 有一

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
産株式会社高分子研究所内

(72)発明者 高木 純

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
産株式会社高分子研究所内

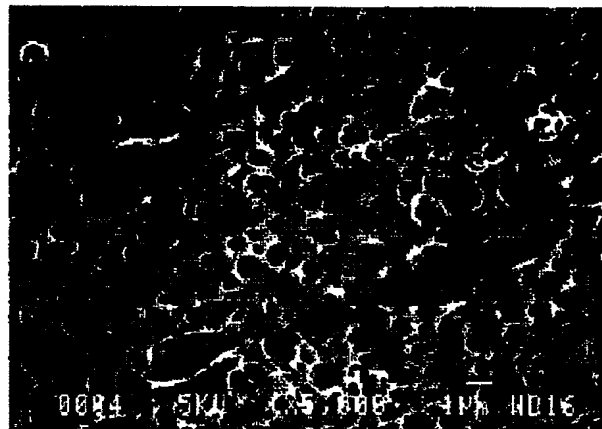
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多孔質炭素膜構造体、触媒担持体、燃料電池用電極、電極接合体、及び燃料電池

(57)【要約】

【課題】 親水性を付与した多孔質炭素構造体、それに所望の量の貴金属微粒子を担持した形の材料、それを用いた燃料電池用電極、電極接合体、及び燃料電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 微細な連通孔を有する多孔質炭素膜構造体の表面に官能基が付与されたことを特徴とする親水性多孔質炭素膜構造体、それを用いた触媒担持体、燃料電池用電極、電極接合体、及び燃料電池。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】微細な連通孔を有する多孔質炭素膜構造体の表面に官能基が付与されたことを特徴とする親水性多孔質炭素膜構造体。

【請求項2】該多孔質炭素膜構造体が平均孔径が0.05～10 $\mu$ mで空孔率が25～85%である多孔質構造を有することを特徴とする請求項1に記載の親水性多孔質炭素膜構造体。

【請求項3】請求項1～2に記載の多孔質炭素膜構造体の官能基を、少なくとも1種類の金属錯体陽イオンとイオン交換後に還元させる事を特徴とする、金属微粒子含有多孔質炭素膜構造体。

【請求項4】金属錯体陽イオンが貴金属錯体陽イオンであることを特徴とする請求項3記載の金属微粒子含有多孔質炭素膜構造体。

【請求項5】該金属微粒子の平均粒子径が5nm以下で、最大粒子径が15nm以下であることを特徴とする請求項3～4に記載の金属微粒子含有多孔質炭素膜構造体。

【請求項6】請求項3～5に記載の金属微粒子含有多孔質炭素膜構造体を用いることを特徴とする燃料電池用触媒担持体。

【請求項7】請求項6に記載の燃料電池用触媒担持体の表面に電解質をナノメートルオーダーの厚みでコーティングさせたことを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項8】請求項7に記載の燃料電池用電極と電解質膜を接合することで作製された、燃料電池用膜-電極接合体。

【請求項9】請求項5に記載の燃料電池用触媒担持体を構成要素とすることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属触媒を担持した多孔質炭素材料に関し、特に固体高分子型に代表される燃料電池の部材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、燃料電池の開発および実用化が進んでいる。例えば、固体高分子電解質型燃料電池の場合、高分子固体電解質層の両側に厚さ0.1～0.3mmの炭素繊維抄紙体からなる多孔質炭素板を設け、その表面に電極触媒としての白金系触媒を担持させてガス拡散電極を形成し、その外側にガス流路溝の付いた厚さ1～3mmの緻密質炭素板からなるセパレータを設けて電池セルを構成している。また、リン酸型燃料電池の場合、リン酸保持体にリン酸を保持させた電解質層の両側に、厚さ0.1～0.3mmの炭素繊維抄紙体からなる多孔質炭素板を設け、その表面に電極触媒としての白金系触媒を担持させてガス拡散電極を形成し、その外側にガス流路溝の付いた厚さ1～3mmセパレータを設けて

電池セルを構成している。

【0003】従来、貴金属系触媒担持体のカーボン材料としては、カーボンブラックに代表される粉末状の材料が使用されており、固体高分子型燃料電池の反応部の構成材料である電極も、貴金属が担持されたカーボン粉末と樹脂などのバインダーと溶媒からなるペーストを用いて作製されている。（例えば、特開平5-36418号公報など）しかしながら、粉末を出発原料とするゆえに作製される電極の構造制御には制限があり、高価な貴金属系触媒を有効に利用できる担持体構造を形成する事は困難であった。

【0004】また、出願番号2000-287361号には、高分子材料を前駆体とする多孔質炭素基材の製造方法が示されているが、このプロセスで得られる炭素構造体は疎水性である為に、溶液を介して金属触媒を担持する際に水溶液が使用できないこと、溶媒揮発過程で物理吸着した金属前駆体の濃度斑が生じる事、さらには担持する金属量や粒子径の制御が困難であるなどの制限が生じていた

【発明が解決しようとする課題】本発明は、親水性を付与した多孔質炭素構造体、それに所望の量の金属微粒子を担持した形の材料、それを用いた燃料電池用電極、電極接合体、及び燃料電池を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、微細な連通孔を有する多孔質炭素膜構造体の表面に官能基が付与されたことを特徴とする親水性多孔質炭素膜構造体に関する。

【0006】また、本発明は、該多孔質炭素膜構造体が平均孔径が0.05～10 $\mu$ mで空孔率が25～85%である多孔質構造を有することを特徴とする上記の親水性多孔質炭素膜構造体に関する。

【0007】また、本発明は、上記の多孔質炭素膜構造体の官能基を、金属錯体陽イオンとイオン交換後に還元させる事を特徴とする、金属微粒子含有多孔質炭素膜構造体に関する。

【0008】また、本発明は、該金属微粒子の平均粒子径が5nm以下で、最大粒子径が15nm以下であることを特徴とする上記の金属微粒子含有多孔質炭素膜構造体に関する。

【0009】また、本発明は、上記の金属微粒子含有多孔質炭素膜構造体を用いることを特徴とする燃料電池用触媒担持体に関する。

【0010】また、本発明は、上記の燃料電池用触媒担持体の表面に電解質をナノメートルオーダーの厚みでコーティングさせたことを特徴とする燃料電池用電極に関する。

【0011】また、本発明は、上記の燃料電池用電極と電解質膜を接合することで作製された、燃料電池用膜-電極接合体に関する。

【0012】また、本発明は、上記の燃料電池用触媒担持体を構成要素とすることを特徴とする固体高分子型燃料電池に関する。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の多孔質炭素膜構造体は、微細な連通孔を有する多孔質構造を持ち、開放孔以外の表面が平坦な炭素膜構造体からなるものである。

【0014】本明細書において、微細な連通孔を有する多孔質構造とは、任意の表面から細孔が通路状に他の表面まで連続したいわゆる開放孔であって、隣接する細孔間の壁が繋がっている構造になっており、且つ、細孔は屈曲しながら非直線的に延びたものをいう。

【0015】即ち、前記炭素膜構造体は、ガスを流すと非直線的に延びた通路状の細孔に導かれて非直線的に配流される。更に、本発明の多孔質構造を持つ炭素膜構造体の表面は、細孔が膜内から延びて表面に達して形成した開放孔以外の部分が平滑であり、セバレータなどと積層したときに他の層との界面が前記平滑面によって面接触になるものである。

【0016】上述の多孔質構造と表面の平滑性を更に説明するために、本発明の燃料電池用電極基材をなす多孔質構造を持つ炭素膜構造体の代表的な一例について、その表面と断面の走査型電子顕微鏡写真をそれぞれ図1、図2に示す。本発明の炭素膜構造体は、開放孔以外の表面が図1に示すような平滑性を持っているので、積層体を形成したときに界面において面接触になる。

【0017】更に、本発明の電極基材となる炭素膜構造体は、平均孔径が0.05~10 $\mu$ m、好ましくは、0.05~2 $\mu$ mである。表面の平均孔径が上記の範囲未満では圧損が生ずるのでガスを効率的に配流できなくなり、平均孔径が上記の範囲を越えるとガスが直線的に流れやすくなって広い範囲に亘ってガスを均一に配流することが難しくなるので好適ではない。

【0018】また、炭素膜構造体の空孔率は25~85%、好ましくは30~70%である。空孔率が上記の範囲未満ではガスの配流量が少なくなり、空孔率が上記の範囲を越えると膜の機械的強度が小さくなるので好ましくない。

【0019】また、前記炭素膜構造体は、黒鉛化率が30%以上、好ましくは60%以上、特に好ましくは90%以上であることが好適である。黒鉛化率が60%以上になると、膜の機械的強度が高くなり可撓性が向上するので好適であり、また、導電性、熱伝導性も向上するので好ましい。

【0020】本発明の炭素膜構造体は、微細な連通孔を有する多孔質構造を持ち、開放孔以外の表面が平滑な高耐熱性ポリマー膜を嫌気性雰囲気下で加熱炭化して好適に製造することができる。高耐熱性ポリマーを用いると加熱したときに多孔質構造を保持できるので好ましい。

【0021】前記高耐熱性ポリマーは、微細な連通孔を

有する多孔質膜を形成することが可能で、かつ、加熱炭化しても微細な連通孔からなる多孔質構造を保持できるものであれば、特に限定するものではない。ポリイミド系、セルロース系、フルフラール樹脂系、フェノール樹脂系などのポリマーを好適に挙げることができるが、特に芳香族ポリイミドは加熱炭化によって容易に機械的強度が高い炭素構造体を得ることができるので好適である。ここで芳香族ポリイミドには、芳香族ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸、及び、部分的にイミド化したポリアミック酸も含む。

【0022】前記微細な連通孔を有する多孔質構造を持ち、開放孔以外の表面が平滑な高耐熱性ポリマー膜は、ポリマー溶液を用いて相転換法によって好適に製造することができる。ポリマーを有機溶剤（溶媒）に溶解した溶液を、例えばガラス板上に流延し、その流延膜を前記有機溶剤とは相溶性を有しポリマーは不溶な有機溶剤や水など（非溶媒）に浸漬し、その際に溶媒と非溶媒とが置換するために生じる相分離現象を利用して細孔を形成するいわゆる相転換法によって得ることができる。しかし通常の相転換法では表面に緻密層ができる。

【0023】出典明示して本発明の明細書の一部とみなす特開平11-310658号公報、特願平11-116178号、特願2000-284651号に記載の、溶媒置換速度調整材を用いて溶媒置換速度を調整する相転換法は容易に微細な連通孔を有する多孔質高分子膜を得ることができるので好適である。

【0024】具体的には、まず表面が平滑なポリマー溶液の流延膜を形成し、次に該流延膜の表面に溶媒置換速度調整材（多孔性フィルム）を積層させ、次いでその積層体を非溶媒と接触させて相分離によって細孔を形成しながら多孔質ポリマー膜を析出させる。この方法で形成された多孔質ポリマー膜の表面（開孔部以外の表面）は元の流延膜の表面平滑性を保持するので、連通孔を有する多孔質構造を持ち開放孔以外の表面が平滑な多孔質ポリマー膜を容易に得ることができる。

【0025】微細な連通孔を有する多孔質構造を持ち開放孔以外の表面が平滑な高耐熱性ポリマー膜を嫌気性雰囲気下で加熱炭化することによって、微細な連通孔を有する多孔質構造を持ち開放孔以外の表面が平滑な炭素膜構造体を得ることができる。

【0026】嫌気性雰囲気は、特に限定しないが、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガスなどの不活性ガス中か、真空中が好適である。加熱炭化は、急激に昇温すると分解物が散逸したり炭素分が留去して炭素収率が低くなることがあるので好ましくなく構造欠陥もできやすい。そのために昇温速度は20℃/分以下、特に1~10℃/分程度の十分遅い速度で昇温して徐々に炭化するのが好ましい。加熱温度や加熱時間は十分な炭化がおこなわれればどんな温度や時間でも構わない。また、得られる炭素構造体の黒鉛化率を高めて機械的強度や導電性

や熱伝導性を高くするためには2400~3500℃、特に2600~3000℃の範囲が好ましく、前記温度範囲で20~180分間が好適である。

【0027】また、前記加熱炭化の際に加熱時に加圧すると、黒鉛化率を高めて機械的強度が高く且つ導電性及び熱伝導性が高い炭素膜構造体を得ることができるので好ましい。加圧によって、加熱炭素化中の収縮などに伴う形状の変化を抑えたり、炭素化されつつある炭素部分の配向性を高めて黒鉛化が促進されるので、機械的強度、導電性、熱伝導性が高い炭素膜構造体を得ることが

できる。圧力は1~250MPa特に10~250MPaで印加するのがよい。加圧は高温圧縮機や等方圧熱間プレス(HIP)を用いて好適におこなわれる。

【0028】また、黒鉛化を促進するために、加熱する微細な連通孔を有する多孔質構造を持つ高耐熱性ポリマー膜に予めホウ素化合物などの黒鉛化を促進する効果を有する化合物を添加することが好適である。これらの化合物の微細な粉末を、原料とするポリマー溶液中に均一に分散させておき、該溶液を用いて上述の方法によって多孔質構造を持つ高耐熱性ポリマー膜を製造すれば、前記化合物が均一に分散した多孔質構造を持つ高耐熱性ポリマー膜を製造することができる。

【0029】また、本発明においては、微細な連通孔を有する多孔質構造を持ち開放孔以外の表面が平滑な高耐熱性ポリマー膜は、一枚ずつ個別に加熱炭化した後で目的とする厚さになるように積層して用いても構わないが、各層間に界面ができて各界面の接触抵抗を制御する必要が生じて取扱いが複雑になるので好ましくない。接着剤で接着する方法では接着剤が電池性能を低下させる可能性がある。フェノール系接着剤などで接着して再度加熱して接着剤を炭化して一体化するなどの方法もあるが、複雑な処理が必要になるので好ましくない。微細な連通孔を有する多孔質構造を持ち開放孔以外の表面が平滑な高耐熱性ポリマー膜を複数枚積層した積層体を加熱炭化すると、炭化し且つ一体化して本発明の炭素膜構造体を得ることができるので特に好適である。この方法では、同一の薄いポリマー膜から種々の膜厚の炭素膜構造体を得ることができる。

【0030】本発明の親水性多孔質炭素膜構造体は、上記多孔質炭素膜構造体の表面に官能基が付与されたことを特徴とする。

【0031】付与される官能基としては、水酸基、カルボキシル基、ケトン基などが挙げられ、特に水酸基とカルボキシル基が好ましい。

【0032】また、付与される官能基の量には特に制限はないが、金属錯イオンを介して金属を担持する場合には、所望の金属量の1~5倍見当であることが好ましく、特に1~3倍が好ましい。

【0033】多孔質炭素膜構造体の表面に官能基を付与させる方法としては、例えば、酸溶剤による酸化、過酸

化水素による処理、水蒸気存在下での空気中での高温処理などがある。

【0034】本発明の金属微粒子含有多孔質炭素膜構造体は、多孔質炭素膜構造体の官能基を、金属系錯体陽イオンとイオン交換後に還元させることによって、製造することができる。

【0035】また、本発明の貴金属微粒子含有多孔質炭素膜構造体は、多孔質炭素膜構造体の官能基を、貴金属系錯体陽イオンとイオン交換後に還元させることによって、製造することができる。

【0036】多孔質炭素膜構造体の官能基を、金属系錯体陽イオンとイオン交換させる方法としては、例えば、金属錯体を溶解した溶液へ該多孔質炭素膜構造体を適当な時間浸漬し、純水で洗浄する方法が挙げられる。

【0037】多孔質炭素膜構造体の官能基を金属系錯体陽イオンとイオン交換後、還元させる方法としては、例えば、化学還元、水素還元などが挙げられる。特に、貴金属錯体陽イオンの場合は、錯体が崩壊する温度より高い温度で不活性ガス雰囲気中で熱処理を行なうことにより、還元させることが出来る。

【0038】得られた金属微粒子含有多孔質炭素膜構造体の金属微粒子は、好ましくは平均粒子径が5nm以下で、最大粒子径が15nm以下であり、特に好ましくは、平均粒子径が3nm以下で、最大粒子径が10nm以下である。

【0039】金属微粒子の含有量には特に制限はないが、該多孔質炭素膜構造体の比表面積を勘案して、微粒子の凝集が起こらない濃度以下にすることが好ましい。

【0040】上記の金属微粒子含有多孔質炭素膜構造体の中で、特に貴金属微粒子含有多孔質炭素膜構造体は、燃料電池用触媒担持体として好適に用いることができる。

【0041】上記の燃料電池用触媒担持体の表面に電解質をナノメートルオーダーの厚みでコーティングさせることにより燃料電池用電極を製造することができる。

【0042】該電解質としては、例えば、デュボン社製のナフィオンなどが挙げられる。

【0043】コーティングされる電解質の厚みは、ナノメートルオーダーであり、特に金属微粒子の粒子径より小さいか近傍であることが好ましい。

【0044】電解質のコーティング方法としては、貴金属微粒子含有多孔質炭素膜構造体を市販のナフィオン溶液[デュボン社製パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂溶液[ナフィオン5012:樹脂濃度;5wt%、溶媒:メタノール+イソプロパノール+水]]に浸漬することで製造することができる。本発明の電極は微細な連通孔を多数持っているので、広く均一に分散した電池反応の反応場を3次元に広げることができる高性能燃料電池の電極基材として好適なものである。

【0045】上記の燃料電池用電極と電解質膜を接合す

10

20

30

40

50

ること燃料電池用膜-電極接合体を作製させることができる。

【0046】上記電極接合体は、通常の方法で製造することができる。例えば、上記の電極と市販のナフィオン膜（デュボン社製ナフィオン117）を120～150℃で熱プレスすることで電解質膜-燃料電池用ガス拡散電極接合体を作製することが出来る。

【0047】本発明の上記燃料電池用電極を構成要素として持つ、電解質膜-燃料電池用ガス拡散電極接合体を好適に製造することができる。

【0048】上記燃料電池は、通常の方法で製造することができる。例えば、上記接合体を、炭素板の片面に燃料ガスの流路を形成した一般的な燃料電池用セパレータで挟み込むことで、固体高分子型燃料電池を製造することが出来る。

【0049】

【実施例】次に、本発明について、高耐熱性ポリマーとして好適な芳香族ポリイミドを使用した場合についての実施例で説明する。但し、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。尚、本発明において、透気度、空孔率、平均孔径、黒鉛化率及び電池特性は次の方法によって測定した。

【0050】①透気度

JIS P8117に準じて測定した。測定装置としてB型ガーレーデンソメーター（東洋精機社製）を使用した。試料の膜を直径28.6mm、面積645mm<sup>2</sup>の円孔に締付け、内筒重量567gにより、筒内の空気を試験円孔部から筒外へ通過させる。空気100ccが通過する時間を測定し、透気度（ガーレー値）とした。

【0051】②空孔率

所定の大きさに切取った膜の膜厚、面積及び重量を測定し、目付重量から次式により空孔率を求めた。次式のSは膜面積、dは膜厚、wは測定した重量、Dは密度でありポリイミドは1.34、炭素膜構造体については後述する方法で求めた黒鉛化率を考慮して試料ごとに密度を算出した。

$$\text{空孔率} = (1 - W / (S \times d \times D)) \times 100$$

【0052】③平均孔径

膜表面の走査型電子顕微鏡写真を撮り、50点以上の開口部について孔面積を測定し、該孔面積の平均値から次式に従って孔形状が真円であるとした際の平均直径を計算より求めた。次式のS<sub>a</sub>は孔面積の平均値を意味する。

$$\text{平均孔径} = 2 \times (S_a / \pi)^{1/2}$$

【0053】④黒鉛化率

X線回折を測定しRuland法により求めた。

【0054】⑤燃料電池評価

燃料電池の動作温度を70℃、燃料ガスとして湿度70%の水素及び空気を用いて、燃料ガスの供給、排出差圧を0.1kgf/cm<sup>2</sup>として電流-電位特性を測定し

た。測定は燃料電池を定常状態で1時間運転して充分安定動作することを確認してから行なった。

【0055】炭素膜構造体に含有された貴金属微粒子の大きさは、TEM及びSEM観察によって評価した。

【0056】燃料電池用触媒担持体の表面に担持された金属微粒子の量は元素分析によって評価した。

【0057】多孔質ポリイミド膜の製造

（参考例1）テトラカルボン酸成分として3, 3',

4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（以

下、s-BPDAと略すこともある）を、ジアミン成分としてパラフェニレンジアミン（以下、PPDと略すこともある）を用い、s-BPDAに対するPPDのモル比が0.999で且つ該モノマー成分の含有量が8.5重量%になるようにN-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPと略すことがある）に溶解し、温度40℃、15時間重合をおこなってポリイミド前駆体であるポリアミック酸溶液を得た。このポリアミック酸溶液の溶液粘度（温度25度、E型回転粘度計）は600ポイズであった。

【0058】前記ポリアミック酸溶液を、鏡面研磨されたステンレス板上に厚みが約100μmになるように流延し、そのポリアミック酸溶液の流延膜表面を、溶媒置換速度調整材である透気度550秒/100ccのポリオレフィン微多孔膜（宇部興産（株）製ユーポアUP2015）で表面にシワが生じないように覆った。該積層物を1-プロパノール中に7分間浸漬し、溶媒置換速度調整材を介して溶媒置換をおこなうことで、微細な連通孔を有する多孔質構造を持ち開放孔以外の表面が平滑なポリアミック酸膜を析出させた。

【0059】次いで、前記ポリアミック酸膜を水中に10分間浸漬したあとで、ステンレス板から剥離し、ピンテンターに固定した状態で、空気中にて温度400℃、20分間熱処理をおこなった。得られた多孔性ポリイミド膜のイミド化率は70%であり、膜厚27μm、透気度360秒/100cc、空孔率51%、平均孔径0.17μmであった。

【0060】（実施例1）上記の多孔質ポリイミドフィルムを不活性ガス気流下で10℃/分の速度で1400まで昇温し、1.5時間保持することで炭素化し、多孔質炭素膜構造体を得た。

【0061】（実施例2）実施例1の多孔質炭素膜構造体を、35重量%硝酸水溶液中に0.4mol/L過マンガン酸カリウムを溶解した70℃の水溶液に所定時間浸漬することで、炭素構造体表面に水酸基、カルボキシル基、等の官能基を生成させた。蒸留水で充分洗浄した後に乾燥し、その後濃度が3g/Lであるテトラアンミン白金（II）塩化物水溶液中に2時間以上浸漬してイオン交換することで白金前駆体を担持した。続いて、水素化ホウ素ナトリウム水溶液によって白金前駆体を還元し、白金担持多孔質炭素膜構造体を得た。元素分析によ

り白金元素の定量を行なった結果、酸化処理時間と元素量には明確な相関が得られた(表1)。この構造体に不活性ガス雰囲気下で種々の温度での後熱処理を施す事で、白金微粒子の粒子径の制御を行なった。SEM及びTEM観察の結果、後熱処理無しの場合は粒子形状をした白金はほとんど観察されなく、白金原子が斑なく均一に高分散している事が確認できた。また、熱処理温度と時間を大きくするにつれ、白金微粒子が析出し粒子サイズが大きくなった(図3、4)。

【0062】(比較例1)多孔質炭素膜構造体に酸による酸化処理を施さない以外は、実施例1同様の操作で白金担持多孔質炭素膜構造体を作製した。白金の担持量は0.1wt%と触媒能を期待するには不十分な量しか担持されていなかった。

【0063】(比較例2)酸化処理を施さない多孔質炭素膜構造体を白金アセチルアセトナト錯体の水/メタノール混合(重量比1:1)溶媒に溶解することで作製した1重量%の白金前駆体溶液に浸漬し、そのまま室温乾燥することで白金前駆体を担持した。続いて、不活性ガス雰囲気下で1100℃の熱処理を施すことで白金前駆体を還元し、その後純水とメタノールの混合溶媒で充分洗浄、乾燥を行なうことで白金担持多孔質炭素膜構造体を得た。白金の粒子径は分布が広く、また所々に白金が凝集した部位が観察された。元素分析の結果、白金量は1wt%であり、単位面積辺りに換算すると1平方cm辺りの白金量は0.02mgと算出された。

【0064】(実施例3)デュボン社製パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂溶液[ナフィオン5012:樹脂濃度;5wt%、溶媒;メタノール+イソプロパノール+水、1100EW(equivalent weight)を減圧エバポレーターにより主溶媒を揮発させた後、固形状に析出したポリマーを、水:N,N-ジメチルホルムアミドが1:2の割合の混合溶媒に溶解する事で樹脂含有率1wt%の電解質溶液を作製した。この溶液を用いて、実施例1の酸処理時間が3時間(白金担持量1.6wt

%)、後熱処理が1000℃1.5時間の電極及び比較例2に記載の方法で作製した電極の表面をコーティングした後に、110~130℃で熱プレスすることにより市販のナフィオン膜と接合する事で、膜-電極接合体(MEA)を作製し、燃料電池に組み込んで性能の評価を行なった。実施例1で作製した電極は、0.35Vで190mA/cm<sup>2</sup>の出力が得られたが、比較例2のものでは0.35Vで84mA/cm<sup>2</sup>と性能が劣っていた。白金量当りの見かけの活性を求めると、実施例1の電極は比較例2の電極の1.8倍であった。

【0065】

【表1】

酸処理時間(時間)	白金量(重量%)
0	0.13
2	1.4
3	1.6
4	3.2

【0066】

【発明の効果】本発明により、多孔質炭素膜構造体に均一に所望の量の貴金属微粒子を分散することが出来、高性能な種々の触媒材料、特に燃料電池用電極を作製することが出来る。また、単位面積当たりの発電効率の高い固体高分子型燃料電池を実現する事が出来る。

【図面の簡単な説明】

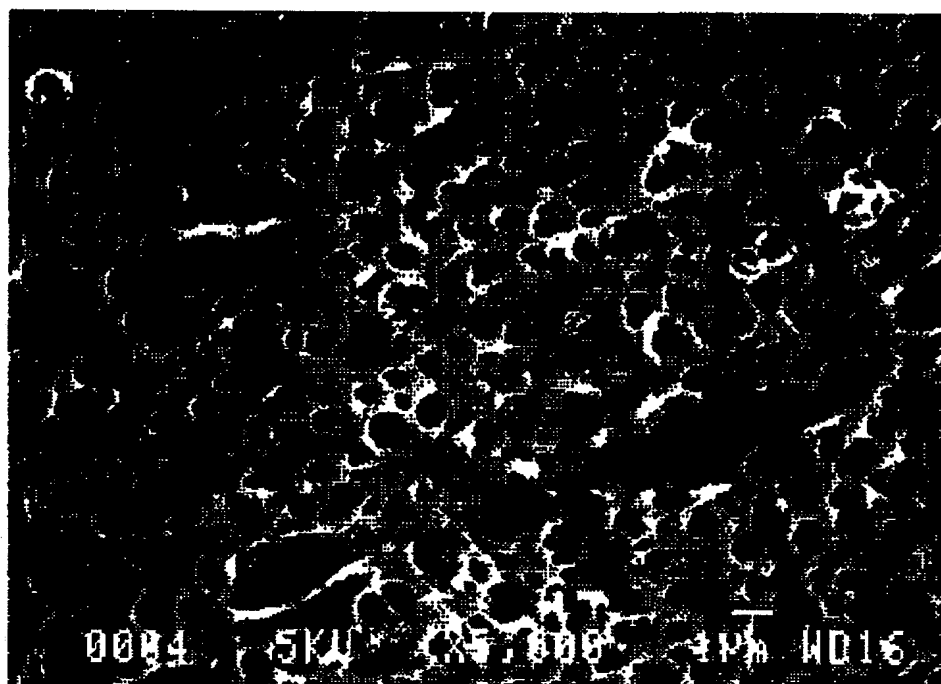
【図1】図1は本発明の燃料電池用電極基材の代表的な一例の表面の走査型電子顕微鏡写真である。

【図2】図2は本発明の燃料電池用電極基材の代表的な一例の断面の走査型電子顕微鏡写真である。

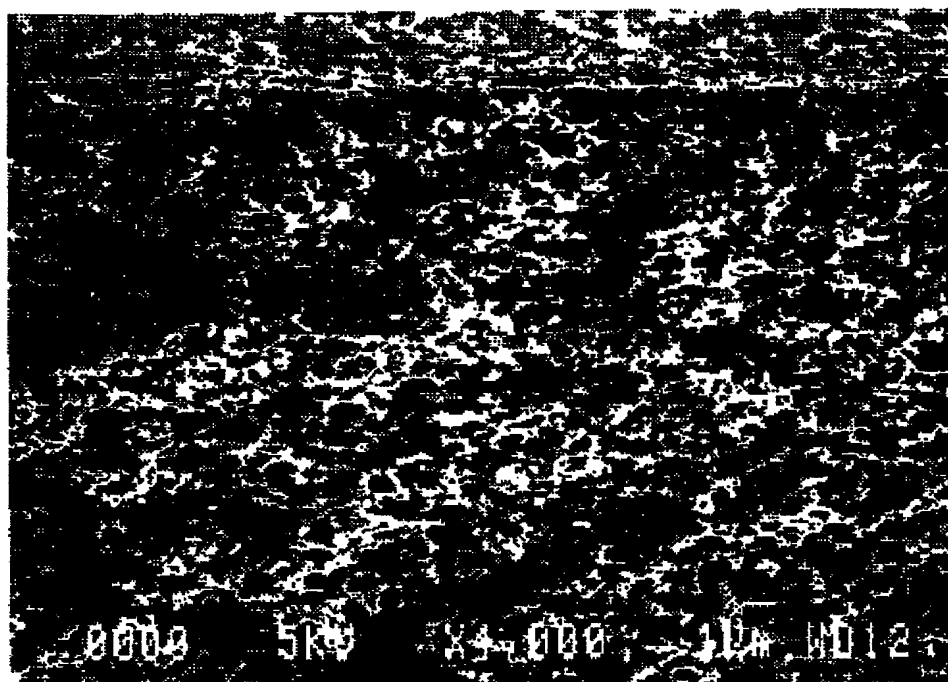
【図3】図3は本発明の実施例2記載の後処理無しの白金担持多孔質炭素膜構造体の表面のSEM写真である。

【図4】図4は本発明の実施例2記載の後処理として1000℃1.5時間処理した白金担持多孔質炭素膜構造体の表面のSEM写真である。

【図1】

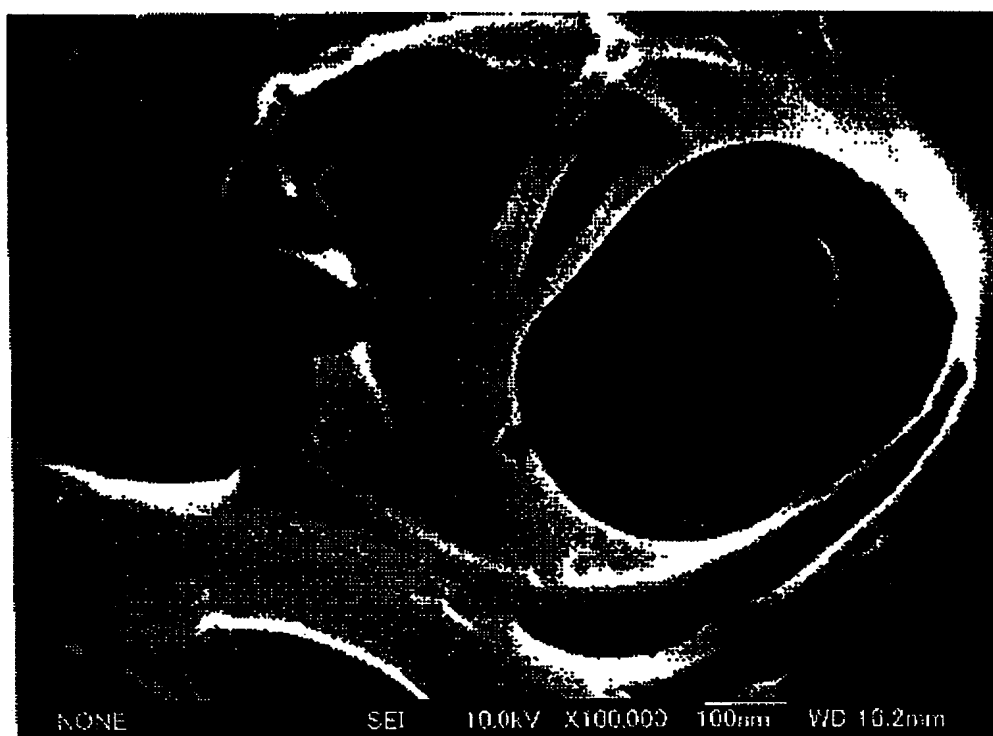


【図2】

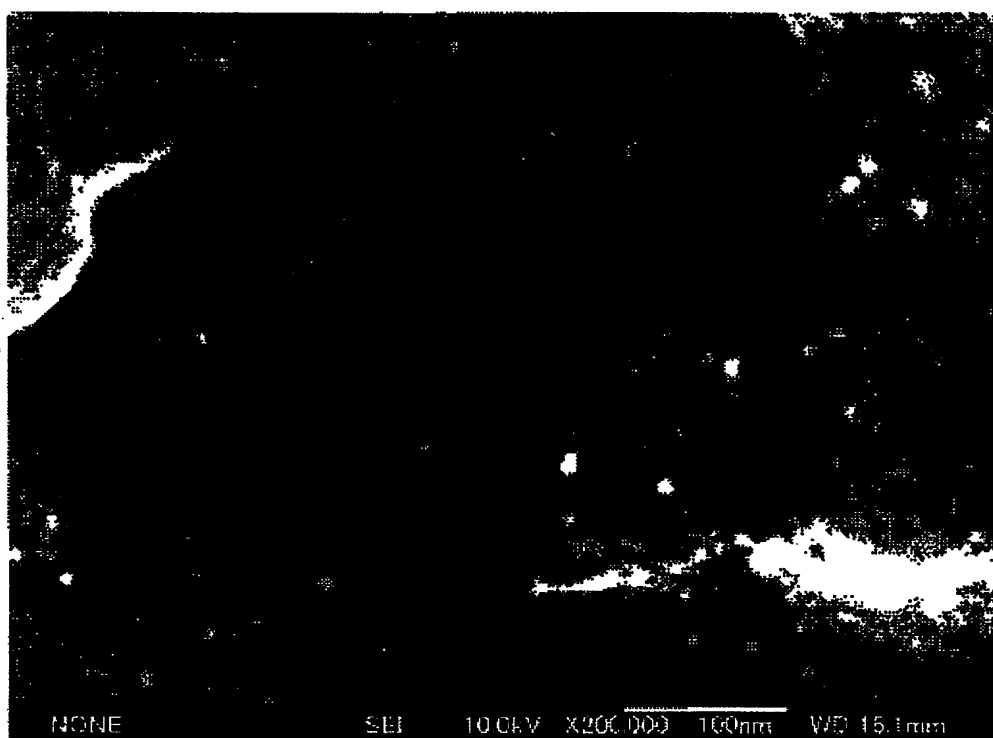




【図3】



【図4】



## フロントページの続き

Fターム(参考) 4G046 CA04 CB03 CB05 CB09 CC02  
CC05  
5H018 AA06 BB01 BB03 BB05 BB06  
BB07 BB13 BB17 CC06 DD08  
EE02 EE03 EE05 EE10 EE11  
EE16 EE17 EE18 HH01 HH04  
5H026 AA06 BB04 CC03 CX04 EE02  
EE05 EE08 EE11 EE17 HH01  
HH04